

**GAS DIFFUSION ELECTRODE AND CATALYST DISPERSION LIQUID
FOR MANUFACTURING THIS ELECTRODE**

Patent Number: JP8236122
Publication date: 1996-09-13
Inventor(s): YOSHITAKE MASARU; ISHIZAKI TOYOAKI; YOSHIDA NAOKI
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8236122
Application Number: JP19950061536 19950227
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/88; B01J23/42; B01J31/08; B01J35/12; H01M4/86
EC Classification:
Equivalents: JP3394836B2

Abstract

PURPOSE: To provide a catalyst dispersion liquid having higher viscosity than that of the conventional one despite of having the same ion exchange resin concentration as the conventional one by using a specified compound as a solvent for preparing the catalyst dispersion.

CONSTITUTION: A catalyst dispersion liquid for manufacturing a gas diffusion electrode is prepared by using a noble metal carried catalyst as a dispersant and an ion exchange resin solution as a dispersion medium, having a mixture of fluorine included alcohol or the like or hydrocarbon alcohol and a fluorine-containing compound as a solvent. A conductor and/or a water repellent may be added to the dispersant. The content of the fluorine-containing compound in the mixed solvent is preferable to within the range of 20-85wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236122

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/88			H 0 1 M 4/88	K
B 0 1 J 23/42			B 0 1 J 23/42	M
		31/08	31/08	M
		35/12	35/12	
H 0 1 M 4/86			H 0 1 M 4/86	M
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-61536

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 石崎 豊曉

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 外山 三郎

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極及び該電極製造用の触媒分散液

(57) 【要約】

【目的】 粘度が高い触媒分散液及びこれを用いて製造された電気化学的反応装置用のガス拡散電極を提供する。

【構成】 触媒分散液は、貴金属担持触媒を分散質とし、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を溶媒とするイオン交換樹脂溶液を分散媒としてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】貴金属担持触媒を分散質とし、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を溶媒とするイオン交換樹脂溶液を分散媒としてなることを特徴とするガス拡散電極製造用の触媒分散液。

【請求項2】分散質として導電剤及び撥水剤のいずれかまたは両方を更に添加してなる請求項1に記載の触媒分散液。

【請求項3】炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒の炭化水素アルコール類と含フッ素化合物との組成比において含フッ素化合物が20重量%から85重量%である請求項1に記載の触媒分散液。

【請求項4】含フッ素化合物がハイドロクロロフルオロカーボン（HCFCl）、フルオロカーボン（HFC）及びフルオロエーテル（HFE）から選ばれる少なくとも1種類以上のものである請求項1に記載の触媒分散液。

【請求項5】イオン交換樹脂が含フッ素イオン交換樹脂である請求項1に記載の触媒分散液。

【請求項6】貴金属担持触媒を分散質とし、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を分散溶媒とするイオン交換樹脂溶液を分散媒としてなる触媒分散液を、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に被着して触媒層を形成してなることを特徴とするガス拡散電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素・酸素燃料電池等の電気化学的反応装置用のガス拡散電極及び該電極の製造用の触媒分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】電気化学的反応装置の中でも、例えば水素・酸素燃料電池はその反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響のほとんどない発電システムとして注目されている。中でも特に、固体高分子型燃料電池は近年の研究の急速な進展により、高出力密度化が可能になっており、実用化がおおいに期待されている。

【0003】固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質の両側に電極を接合してなるもので、電極の製造方法には、従来、例えば1）触媒粉とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とを混練して多孔質の電極シートを作製しこれにイオン交換樹脂溶液を含浸させて電極とする方法や、2）イオン交換樹脂溶液に触媒を分散させた触媒分散液を、ガス拡散性を有する導電性の多孔質基材やイオン交換膜へ塗布、噴霧、ろ過等することにより触媒層を形成して電極とする方法などが行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら高性能の電極には高い触媒活性はもちろんのこと高いガス拡散性が求められ、上記1）の方法ではイオン交換樹脂溶液の

含浸操作により多孔質の電極シートの細孔が閉塞されやすいという欠点があった。

【0005】また2）は多孔質基材やイオン交換膜からなるガス拡散層と触媒層とが分離されている点で優れているが、イオン交換樹脂液に触媒を分散させた触媒分散液の溶媒として低級アルコールの単独溶媒またはこれに少量の水を含む混合溶媒が使用されているため、触媒分散液の粘度が数十cPと低く、塗布や噴霧により触媒層を形成する過程で、触媒分散液がやはりガス拡散層の細孔を閉塞し、ガス拡散性を低下させてしまうという欠点があった。

【0006】そこで粘度の高い触媒分散液を作るために、樹脂濃度が高いイオン交換樹脂液を用いたり、増粘剤を加えることが提案されている。

【0007】イオン交換樹脂液の粘度はイオン交換樹脂濃度に対して指数関数的に高くなるが、触媒活性の高い電極を作るためには、イオン交換容量の大きな樹脂が好ましい。しかし樹脂のイオン交換容量が大きいと親水性を持つ官能基の数が多くなるため溶解しやすくなり、粘度が低下する傾向がある。従ってイオン交換容量の大きな樹脂を使用し且つ粘度の高い触媒分散液を作ることがなかなかむずかしい。

【0008】また、低級アルコールを溶媒として粘度の高い、例えば1000cPの粘度の触媒分散液を作るにはイオン交換樹脂を15重量%程度にまでする必要があり、これに合わせて触媒をイオン交換樹脂と触媒の好適な混合比率（例えば2：8）になるよう添加すると、触媒分散液中の分散質の濃度が大きくなりすぎて、塗布や噴霧による触媒層形成時の作業性が悪くなる。

【0009】一方、増粘剤を使用した場合には、触媒層を形成した後に溶解・抽出や分解等の方法によりこれを除去する必要があるが、増粘剤としてはセルロースのような高分子のものが使用されることが多いため、増粘剤が完全に除去されず電極中に残り触媒とガスとの接触を害したり、触媒を被毒するなど触媒作用を低下させるおそれがあった。

【0010】本発明はイオン交換樹脂の濃度が従来と同じであるにもかかわらず粘度が従来より高い触媒分散液及びこれを用いて製造された電気化学的反応装置用のガス拡散電極を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の触媒分散液は、貴金属担持触媒を分散質とし、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を溶媒とするイオン交換樹脂溶液を分散媒としてなることを特徴とする。

【0012】含フッ素アルコール類としては、好ましくはトリフルオロエタノール、5フッ化プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等を単独又は混合して使用できる。

3

【0013】炭化水素アルコール類としては好ましくは、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が使用できる。アルコール類の主鎖の炭素数は1~4が好適である。

【0014】含フッ素化合物類としては、好ましくはHFC-236ea (1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン)、HFC-338pcc (1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタン)、HFC-43-10mee (1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン)、HFC-53-12myee (1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2- (トリフルオロメチル) -ペンタン)、HFC-53-12-mecce (1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6-ドデカフルオロヘキサン)、HFC-52-13-mcey (1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-2- (トリフルオロメチル) -ペンタン)、FCC-51-12mym (1, 2, 3, 3, 4, 4, -ヘキサフルオロ-1, 2-ジ (トリフルオロメチル) -シクロブタン)、R-71-18 (パーフルオロオクタン)、R-61-16 (パーフルオロヘプタン)、R-51-14 (パーフルオロヘキサン) 等のようなフルオロカーボン類 (HFC類)。

【0015】HCFC-141b (1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン)、HCFC-123 (2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-ジクロロエタン)、HCFC-225 (ジクロロペンタフルオロプロパン) 等のようなハイドロクロロフルオロカーボン類 (HCFC類)。

【0016】HFE-347 (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-1, 1, 1-トリフルオロエチルエーテル) HFE-356mec (メチル-1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル) 等のようなフルオロエーテル類 (HFE 類) から選ばれる少なくとも1種類以上のものを使用することができる。

【0017】またC、F₁₆O、(C、F)₃N（トリパーフルオロブチル）アミン）、C₁₀H₈F₁₇なども使用できる。なお、環境保護のために規制対象となっているいわゆる特定フロンとよばれる、CFC-11（トリクロロフルオロメタン）、CFC-113（トリクロロトリフルオロエタン）のようなクロロフルオロカーボン類（CFC類）も使用することができる。

【0018】イオン交換樹脂としては、好ましくは含フッ素イオン交換樹脂、特に好ましくは過フッ素化（パーフルオロ）イオン交換樹脂等が使用できる。

【0019】含フッ素イオン交換樹脂の場合、その好ましい例としては、次の繰り返し単位（イ）及び（ロ）を含有するものが挙げられる。

【0020】(1) - (CF₂ - CXX') -

[0021]

4

(□) - (CF₂ - CX) -

$$(Y)_{-A}$$

〔0022〕ここで、Xは-F、-Cl、-H又は-CF₃であり、X'はX又は-(CF₂)_nであり、mは1～5の整数であり、nは0又は1であり、Aは炭素数1～20個の有機基であり、Yは-(P・Q・R)-又は-O-(P・Q・R)-である。そして、Pは-(CF₂)_a、-(CXX')_b、-(CF₂)_c、-であり、Qは-(CF₂-O-CXX')_d、-であり、Rは-(CXX'-O-CF₂)_e、-であり、(P・Q・R)はP、Q及びRの少なくとも1つを任意の順序で配列することを表し、a、b、c、d及びeは0又は1～6の整数である。

【0023】- (P・Q・R) - 又は -O- (P・Q・R) - の具体例としては - (CF₂)_x -, -O- (CF₂)_x -, - (O-CF₂-CFZ)_x -, - (O-CF₂-CFZ)_x - (O-CF₂-CFRf)_y -, - (CF₂)_x - (CH₂)_y -, -O-CF₂- (CFZ-O-CF₂)_x - (CF₂)_y - (CF₂-O-CFRf)_z - などが挙げられる。x, y, z は 1~6 の整数であり、Z, Rf は -F 又は炭素数 1~6 個のパーフルオロアルキル基である。A は -SO, M (M は水素又はアルカリ金属、以下同じ)、-COOM 又は加水分解によりこれらの基に転換する基を言う。

【0024】イオン交換樹脂のイオン交換容量は、十分な溶解性をもたせるため、0.5～4.0ミリ当量/ｇ乾燥樹脂、好ましくは0.9～3.0ミリ当量/ｇ乾燥樹脂がよい。

30 【0025】イオン交換樹脂溶液の製造にあたっては、炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を用いる場合、最初から混合溶媒を用いて溶液を製造してもよいし、まず炭化水素アルコール類単独でイオン交換樹脂粉末を溶解した後に含フッ素化合物類を混合してもよい。溶解は0～250℃、好ましくは10～150℃の範囲で行われるが、溶解を速めるために必要に応じて超音波照射を行ってもよい。

【0026】炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒は、混合溶媒中、含フッ素化合物が1重量%から99重量%、好ましくは20重量%から85重量%がよい。この範囲の場合、イオン交換樹脂の溶解性が顕著に大きく、好ましい。

【0027】貴金属担持触媒としては、既存の種々のものが使用できるが、好ましくは白金がカーボンに担持されたものが使用される。

【0028】分散質として更に導電剤及び撥水剤のいずれかまたは両方を添加してもよい。導電剤としては好ましくはグラファイト、カーボンブラックなどのカーボン系金属又は金属酸化物などを使用でき、また撥水剤としては好ましくはテフロンなどの含フッ素重合体を使用で

きる。

【0029】また上述したような触媒分散液を、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に塗布、ろ過または噴霧などの方法により被着して触媒層（ガス拡散層）を形成することにより電気化学的反応装置用のガス拡散電極とすることができる。かくして形成される電極は、触媒がガス拡散層中好ましくは0.01～50mg/cm²、特に0.1～10mg/cm²であるのがよい。

【0030】多孔質基材としては好ましくは、カーボンペーパー、カーボンとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混練したC-PTFEシート、カーボンの成形・焼結多孔体、発泡金属等が使用できる。

【0031】またイオン交換膜としては好ましくは、上述した含フッ素イオン交換樹脂と同じパーフルオロカーボン重合体からなり、イオン交換基として好ましくはスルホン酸基を有するものが使用できる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べるが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

【0033】表1のような組成で、実施例1～3、比較例1～2の触媒分散液を作製した。なお、触媒として40重量%白金担持カーボンを、イオン交換樹脂として、CF₃=CF₂とCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Fとの共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂）の加水分解物を、また溶媒を形成する含フッ素化合物として実施例1、実施例2では1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-（トリフルオロメチル）-ペンタンを、また実施例3ではジクロロペンタフルオロプロパンを使用し

＊た。

【0034】実施例1について触媒分散液の製造方法を説明すると、40重量%白金担持カーボン触媒粉末0.8g、10重量%の「フレミオンS」エタノール溶液2g、含フッ素化合物として1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-（トリフルオロメチル）-ペンタンを2gそれぞれ秤量し、上記触媒粉末を上記含フッ素化合物の溶媒中に入れて混合した後、さらにフレミオンS溶液を加えて十分攪拌、超音波分散させ、ペースト状の触媒分散液を得た。

【0035】この触媒分散液を、カーボン60重量%とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）40重量%を混練して作製した厚さ70μmのC-PTFEシートからなる多孔質基材に塗布して触媒層を形成してガス拡散電極とした。その際、ガス拡散層に対し、触媒（白金）量が0.3mg/cm²となるように塗布した。

【0036】他の実施例2～3及び比較例1、2でも同様にして触媒分散液を作製し、多孔質基材であるC-PTFEシートに塗布して触媒層を形成しガス拡散電極とした。

【0037】製造したガス拡散電極はイオン交換膜「フレミオンS」膜（パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜、旭硝子社商品名、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚30μm）にホットプレスにより接合し、これを燃料電池特性評価用セルに組み込み、水素及び酸素を供給し、常圧セル温度70℃で発電テストを行った。その結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

表 1

	触媒分散液の重量組成比				粘度 (cP)	最大出力 密度 (W/cm ²)
	触媒	イオン 交換樹脂	エタ ノール	溶媒		
実施例1	8	2	18	20	22000	0.81
実施例2	8	2	38	40	1000	0.63
実施例3	8	2	18	20	13000	0.76
比較例1	8	2	38	0	7	0.35
比較例2	8	2	18	0	20	0.40

【0039】表1において、触媒分散液の粘度を比較すると、実施例1～3はいずれも比較例1、2に比べて粘度はるかに高く、実施例の中では実施例1が最も高

く、実施例3、実施例2の順で低くなっており、組成を適宜選択することにより粘度を広い範囲で制御できることがわかる。また最大出力密度は実施例1が最も大

く、粘度の大きさと同じ順序で小さくなった。

【0040】

【発明の効果】本発明のガス拡散電極製造用の触媒分散液は、イオン交換樹脂濃度が同じでも従来のものよりはるかに高粘度の溶液を得ることができ、ガス拡散層の細孔の閉塞を抑制することができる。また、触媒分散液の組成を変えることにより、粘度を広範囲にわたって変えることができ粘度の制御範囲が広い。

【0041】さらに、本発明の触媒分散液は、粘度は高くても、触媒とイオン交換樹脂の混合比率は従来と変わ

10 らなくできる。
【0042】また、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒はイオン交換樹脂を溶解するため、触媒分散液を多孔質基材やイオン交換樹脂膜に噴霧して触媒層を形成する場合で

も、従来のものに比べて触媒層の密着性が向上する。

【0043】さらに混合する含フッ素化合物は分子量が低くアルコールと同程度の揮発性を持つことから、電極中に残るおそれがない。

【0044】また従来の炭化水素アルコール類のみを用いた溶液では、触媒の持つ高い酸化活性のために、触媒と溶液を混合する工程では不活性ガス中で作業する必要があったが、含フッ素化合物は難燃性又は不燃性であることから、含フッ素化合物と触媒とを混合した後にイオン交換樹脂のアルコール溶液を加えるという手順によれば、大気中でも触媒分散液を容易に調製できる。

【0045】さらに本発明のガス拡散電極では、多孔質基材やイオン交換樹脂膜への塗布や噴霧等の従来と同じ方法を用いて、細孔の閉塞が少なくガス拡散性に優れている高性能な電極を得ることができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成14年1月18日(2002.1.18)

【公開番号】特開平8-236122
 【公開日】平成8年9月13日(1996.9.13)
 【年通号数】公開特許公報8-2362
 【出願番号】特願平7-61536
 【国際特許分類第7版】

H01M 4/88

B01J 23/42

31/08

35/12

H01M 4/86

【F I】

H01M 4/88 K

B01J 23/42 M

31/08 M

35/12

H01M 4/86 M

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月31日(2001.8.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ガス拡散電極の製造方法及び該電極製造用の触媒分散液

【特許請求の範囲】

【請求項1】含フッ素アルコール類からなる溶媒、または炭化水素アルコール類とハイドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の含フッ素化合物類との混合溶媒に、イオン交換樹脂が溶解している溶液中に、貴金属担持触媒が分散していることを特徴とするガス拡散電極製造用の触媒分散液。

【請求項2】導電剤及び撥水剤の少なくとも一方がさらに分散している請求項1に記載の触媒分散液。

【請求項3】前記炭化水素アルコール類と前記含フッ素化合物類との混合溶媒において、前記含フッ素化合物類は20～85重量%含まれる請求項1に記載の触媒分散液。

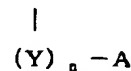
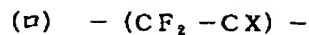
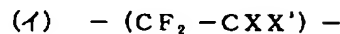
【請求項4】前記イオン交換樹脂が含フッ素イオン交換樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の触媒分散液。

【請求項5】前記含フッ素イオン交換樹脂が、次の繰り

返し単位(イ)及び(ロ)を含有するものである請求項4に記載の触媒分散液。

ただし、(イ)、(ロ)いずれにおいてもXは-F、-Cl、-H又は-CF₃であり、X'はX又は-(CF₂)_n-CF₃でmは1～5の整数であり、nは0又は1であり、Yは-(P・Q・R)-又は-O-(P・Q・R)-で表される基であり、Pは-(CF₂)_a-(CXX')_b-(CF₂)_c-であり、Qは-(CF₂)_d-O-CXX'-であり、Rは-(CXX'-O-CF₂)_e-であり、(P・Q・R)はP、Q及びRの少なくとも1つを任意の順序で配列することを表し、a、b、c、d及びeは0又は1～6の整数であり、Aは-SO₃M若しくは-COOMで表される基又は加水分解によりこれらの基に転換する基であり、Mは水素原子又はアルカリ金属原子である。

【化1】



【請求項6】触媒層を含むガス拡散電極の製造方法であって、含フッ素アルコール類からなる溶媒、または炭化水素アルコール類とハイドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の含フッ素化合物類との混

合溶媒に、イオン交換樹脂が溶解している溶液中に、貴金属担持触媒が分散している分散液を用いて、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に触媒層を形成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素・酸素燃料電池等の電気化学的反応装置用のガス拡散電極の製造方法及び該電極の製造用の触媒分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】電気化学的反応装置の中でも、例えば水素・酸素燃料電池はその反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響のほとんどない発電システムとして注目されている。中でも特に、固体高分子型燃料電池は近年の研究の急速な進展により、高出力密度化が可能になっており、実用化がおおいに期待されている。

【0003】固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質の両側に電極を接合してなるもので、電極の製造方法には、従来、例えば1)触媒粉末とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを混練して多孔質の電極シートを作製しこれにイオン交換樹脂溶液を含浸させて電極とする方法や、2)イオン交換樹脂溶液に触媒を分散させた触媒分散液を、ガス拡散性を有する導電性の多孔質基材やイオン交換膜へ塗布、噴霧、ろ過等を行うことにより触媒層を形成して電極とする方法などが行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら高性能の電極には高い触媒活性はもちろんのこと高いガス拡散性が求められ、上記1)の方法ではイオン交換樹脂溶液の含浸操作により多孔質の電極シートの細孔が閉塞されやすいという欠点があった。

【0005】また2)は多孔質基材やイオン交換膜と触媒層とが分離されている点で優れているが、イオン交換樹脂液に触媒を分散させた触媒分散液の溶媒として低級アルコールの単独溶媒またはこれに少量の水を含む混合溶媒が使用されているため、触媒分散液の粘度が数十cPと低く、塗布や噴霧により触媒層を形成する過程で、触媒分散液がやはりガス拡散層の細孔を閉塞し、ガス拡散性を低下させてしまうという欠点があった。

【0006】そこで粘度の高い触媒分散液を作るために、樹脂濃度が高いイオン交換樹脂液を用いたり、増粘剤を加えることが提案されている。

【0007】イオン交換樹脂液の粘度はイオン交換樹脂濃度に対して指数関数的に高くなるが、触媒活性の高い電極を作るためには、イオン交換容量の大きな樹脂が好ましい。しかし樹脂のイオン交換容量が大きいと親水性を持つ官能基の数が多くなるため溶解しやすくなり、粘度が低下する傾向がある。従ってイオン交換容量の大き

な樹脂を使用し且つ粘度の高い触媒分散液を作ることがなかなかむずかしい。

【0008】また、低級アルコールを溶媒として粘度の高い、例えば1000cPの粘度の触媒分散液を作るにはイオン交換樹脂を15重量%程度にまでする必要があり、これに合わせて触媒をイオン交換樹脂と触媒の好適な混合比率(例えば2:8)になるよう添加すると、触媒分散液中の分散質の濃度が大きくなりすぎて、塗布や噴霧による触媒層形成時の作業性が悪くなる。

【0009】一方、増粘剤を使用した場合には、触媒層を形成した後に溶解・抽出や分解等の方法によりこれを除去する必要があるが、増粘剤としてはセルロースのような高分子のものが使用されることが多いため、増粘剤が完全に除去されず電極中に残り触媒とガスとの接触を害したり、触媒を被毒するなど触媒作用を低下させるおそれがあった。

【0010】本発明はイオン交換樹脂の濃度が従来と同じであるにもかかわらず粘度が従来より高い触媒分散液及びこれを用いた電気化学的反応装置用のガス拡散電極の製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の触媒分散液は、含フッ素アルコール類からなる溶媒、または炭化水素アルコール類とハイドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の含フッ素化合物類との混合溶媒に、イオン交換樹脂が溶解している溶液中に、貴金属担持触媒が分散していることを特徴とする。

【0012】含フッ素アルコール類としては、好ましくはトリフルオロエタノール、5フッ化プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等を単独又は混合して使用できる。

【0013】炭化水素アルコール類としては好ましくは、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等が使用できる。アルコール類の主鎖の炭素数は1~4が好適である。

【0014】ハイドロクロロフルオロカーボン、フルオロカーボン及びフルオロエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の含フッ素化合物類としては、好ましくはHFC-236ea(1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン)、HFC-338pec(1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン)、HFC-43-10mee(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン)、HFC-53-12myee(1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-ペンタン)、HFC-53-12-mecce(1,1,1,2,3,3,4,4,5,6,6,6-

ドデカフルオロヘキサン)、HFC-52-13-m c e y (1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-ペンタン)、FCC-51-12 m y m (1, 2, 3, 3, 4, 4, -ヘキサフルオロ-1, 2-ジ(トリフルオロメチル)-シクロブタン)、R-71-18 (パーフルオロオクタン)、R-61-16 (パーフルオロヘプタン)、R-51-14 (パーフルオロヘキサン)等のようなフルオロカーボン類(HFC類)、

【0015】HCFC-141 b (1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン)、HCFC-123 (2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-ジクロロエタン)、HCFC-225 (ジクロロペンタフルオロプロパン)等のようなハイドロクロロフルオロカーボン類(HCFC類)、

【0016】HFE-347 (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-1, 1, 1-トリフルオロエチルエーテル)、HFE-356 m e c (メチル-1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル)等のようなフルオロエーテル類(HFE類)から選ばれる少なくとも1種類以上のものを使用することができる。

【0017】またC、F、O、(C、F)、N (トリ(パーフルオロプロピル)アミン)、C、H、F、なども使用できる。なお、環境保護のために規制対象となっているいわゆる特定フロンとよばれる、CFC-11 (トリクロロフルオロメタン)、CFC-113 (トリクロロトリフルオロエタン)のようなクロロフルオロカーボン類(CFC類)も使用することができる。

【0018】イオン交換樹脂としては、好ましくは含フッ素イオン交換樹脂、特に好ましくは過フッ素化(パーフルオロ)イオン交換樹脂等が使用できる。

【0019】含フッ素イオン交換樹脂の場合、その好ましい例としては、次の繰り返し単位(イ)及び(ロ)を含有するものが挙げられる。

【0020】(イ) $-(CF_2-CXX')-$

【0021】

(ロ) $-(CF_2-CX)-$

\downarrow
(Y)、-A

【0022】ここで、Xは-F、-Cl、-H又は-CF₃であり、X'はX又は-(CF₃)、-CF₃でmは1~5の整数であり、nは0又は1であり、Yは-(P·Q·R)-又は-O-(P·Q·R)-である。そして、Pは-(CF₂)、-(CXX')、-(CF₃)、-であり、Qは-(CF₂-O-CXX')、-であり、Rは-(CXX'-O-CF₂)、-であり、(P·Q·R)はP、Q及びRの少なくとも1つを任意の順序で配列することを表し、a、b、c、d及びeは0又は1~6の整数である。

【0023】-(P·Q·R)-又は-O-(P·Q·R)-の具体例としては-(CF₂)_x、-O-(C

F₂)_x、-(O-CF₂-CFZ)_x、-(O-CF₂-CFZ)_x-(O-CF₂-CFRf)_y、-(CF₂)_x-(CH₂)_y、-O-CF₂-(CFZ-O-CF₂)_x-(CF₂)_y-(CF₂-O-CFRf)_zなどが挙げられる。x、y、zは1~6の整数であり、Z、Rfは-F又は炭素数1~6個のパーフルオロアルキル基である。Aは-SO₃、M(Mは水素又はアルカリ金属、以下同じ)、-COOM又は加水分解によりこれらの基に転換する基を言う。

【0024】イオン交換樹脂のイオン交換容量は、十分な溶解性をもたせるため、0.5~4.0ミリ当量/g乾燥樹脂、好ましくは0.9~3.0ミリ当量/g乾燥樹脂がよい。

【0025】イオン交換樹脂溶液の製造にあたっては、炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒を用いる場合、最初から混合溶媒を用いて溶液を製造してもよいし、まず炭化水素アルコール類単独でイオン交換樹脂粉末を溶解した後に含フッ素化合物類を混合してもよい。溶解は0~250℃、好ましくは10~150℃の範囲で行われるが、溶解を速めるために必要に応じて超音波照射を行ってもよい。

【0026】炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒は、混合溶媒中、含フッ素化合物類が1~99重量%、好ましくは20~85重量%含まれるのがよい。この範囲の場合、イオン交換樹脂の溶解性が顕著に大きく、好ましい。

【0027】貴金属担持触媒としては、既存の種々のものが使用できるが、好ましくは白金がカーボンに担持されたものが使用される。

【0028】分散質として更に導電剤及び撥水剤のいずれかまたは両方を添加してもよい。導電剤としては好ましくはグラファイト、カーボンブラックなどのカーボン、金属又は金属酸化物などを使用でき、また撥水剤としては好ましくはテフロンなどの含フッ素重合体を使用できる。

【0029】また上述したような触媒分散液を、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に塗布、ろ過または噴霧などの方法により被着して触媒層を形成することにより電気化学的反応装置用のガス拡散電極とすることができる。かくして形成される電極は、触媒がガス拡散電極中好ましくは0.01~50mg/cm²、特に0.1~10mg/cm²であるのがよい。

【0030】多孔質基材としては好ましくは、カーボンペーパー、カーボンとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混練したC-PTFEシート、カーボンの成形・焼結多孔体、発泡金属等が使用できる。

【0031】またイオン交換膜としては好ましくは、上述した含フッ素イオン交換樹脂と同じパーフルオロカーボン重合体からなり、イオン交換基として好ましくはス

ルホン酸基を有するものが使用できる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べるが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

【0033】表1のような組成で、実施例1～3、比較例1～2の触媒分散液を作製した。なお、触媒として40重量%白金担持カーボンを、イオン交換樹脂として、 $\text{CF}_3 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂）の加水分解物を、また溶媒を形成する含フッ素化合物として実施例1、実施例2では1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-ペンタンを、また実施例3ではジクロロペンタフルオロプロパンを使用した。

【0034】実施例1について触媒分散液の製造方法を説明すると、40重量%白金担持カーボン触媒粉末0.8g、10重量%の「フレミオンS」エタノール溶液2g、含フッ素化合物として1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-ペンタンを2gそれぞれ秤量し、上記触媒粉末を上記含フッ素化合物の溶媒中に入れて混合した後、さら*

*にフレミオンS溶液を加えて十分攪拌、超音波分散させ、ペースト状の触媒分散液を得た。

【0035】この触媒分散液を、カーボン60重量%とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)40重量%を混練して作製した厚さ70 μm のC-PTFEシートからなる多孔質基材に塗布して触媒層を形成してガス拡散電極とした。その際、ガス拡散層に対し、触媒(白金)量が0.3mg/cm²となるように塗布した。

【0036】他の実施例2～3及び比較例1、2でも同様にして触媒分散液を作製し、多孔質基材であるC-PTFEシートに塗布して触媒層を形成しガス拡散電極とした。

【0037】製造したガス拡散電極はイオン交換膜「フレミオンS」膜(パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜、旭硝子社商品名、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚30 μm)にホットプレスにより接合し、これを燃料電池特性評価用セルに組み込み、水素及び酸素を供給し、常圧セル温度70℃で発電テストを行った。その結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

表 1

	触媒分散液の重量組成比				粘度 (cP)	最大出力 密度 (W/cm ²)
	触媒	イオン 交換樹脂	エタ ノール	溶媒		
実施例1	8	2	18	20	22000	0.81
実施例2	8	2	38	40	1000	0.63
実施例3	8	2	18	20	13000	0.76
比較例1	8	2	38	0	7	0.35
比較例2	8	2	18	0	20	0.40

【0039】表1において、触媒分散液の粘度を比較すると、実施例1～3はいずれも比較例1、2に比べて粘度がはるかに高く、実施例の中では実施例1が最も高く、実施例3、実施例2の順で低くなっており、組成を

適宜選択することにより粘度を広い範囲で制御できることがわかる。また最大出力密度は実施例1が最も大きく、粘度の大きさと同じ順序で小さくなった。

【0040】

【発明の効果】本発明のガス拡散電極製造用の触媒分散液は、イオン交換樹脂濃度が同じでも従来のものよりはるかに高粘度の分散液となり得るものであり、ガス拡散層の細孔の閉塞を抑制することができる。また、触媒分散液の組成を変えることにより、粘度を広範囲にわたって変えることができ粘度の制御範囲が広い。

【0041】さらに、本発明の触媒分散液は、粘度は高くても、触媒とイオン交換樹脂の混合比率は従来と変わらなくてできる。

【0042】また、含フッ素アルコール類、または炭化水素アルコール類と含フッ素化合物類との混合溶媒はイオン交換樹脂を溶解するため、触媒分散液を多孔質基材やイオン交換樹脂膜に噴霧して触媒層を形成する場合でも、従来のものに比べて触媒層の密着性が向上する。

【0043】さらに混合する含フッ素化合物は分子量が低くアルコールと同程度の揮発性を持つことから、電極中に残るおそれがない。

【0044】また従来の炭化水素アルコール類のみを用いた溶液では、触媒の持つ高い酸化活性のために、触媒と溶液を混合する工程では不活性ガス中で作業する必要があったが、含フッ素化合物は難燃性又は不燃性であることから、含フッ素化合物と触媒とを混合した後にイオン交換樹脂のアルコール溶液を加えるという手順によれば、大気中でも触媒分散液を容易に調製できる。

【0045】さらに本発明のガス拡散電極の製造方法では、多孔質基材やイオン交換樹脂膜への塗布や噴霧等の従来と同じ方法を用いて、細孔の閉塞が少なくガス拡散性に優れている高性能な電極を得ることができる。